

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 07-157473

(43) Date of publication of application : 20.06.1995

(51) Int.Cl.

C07D251/24

C09K 11/06

H05B 33/10

H05B 33/14

(21) Application number : 05-340060

(71) Applicant : CHISSO CORP

(22) Date of filing : 06.12.1993

(72) Inventor : UCHIDA MANABU

IZUMISAWA YUSHO

UCHINO MASAZUMI

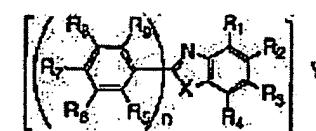
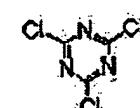
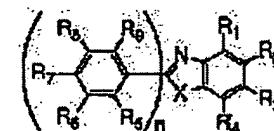
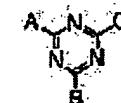
FURUKAWA KENJI

(54) TRIAZINE DERIVATIVE, ITS PRODUCTION AND ELECTRIC FIELD LUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a new compound having excellent electron transferring property and positive hole blocking activity, useful as a raw material for an organic electric field luminescent element with a high luminous efficiency and a high durability, and further capable of emitting a full color.

CONSTITUTION: A compound of formula I [each of A-C is formula II [each of R1 to R4 is H, F, Cl, an alkyl, etc.; one of R5 to R9 is a bonding group, and each of the others is H, Cl, trifluoro, etc.; X is O, S or NR10 (R10 is H, an alkyl or an aryl); (n) is 0-2]], e.g. 2,4,6-tris(2-benzothiazolyl)-1,3,5-triazine. This compound is obtained by reacting 1 mole of cyanuric chloride with 3 moles of a compound of formula IV (Y is Li, Na, K, etc.) in a solvent such as THF, as necessary, in the presence of a catalyst such as CuO, preferably at a temperature of -10 to 200°C for 1-17hrs.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-157473

(43)公開日 平成7年(1995)6月20日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 7 D 251/24
C 0 9 K 11/06
H 0 5 B 33/10
33/14

識別記号 庁内整理番号
Z 9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全26頁)

(21)出願番号 特願平5-340060
(22)出願日 平成5年(1993)12月6日

(71)出願人 000002071
チッソ株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
(72)発明者 内田 学
神奈川県横浜市金沢区乙舳町10番2号
(72)発明者 泉澤 勇昇
神奈川県横浜市金沢区乙舳町10番2号
(72)発明者 内野 正純
神奈川県横浜市金沢区乙舳町10番2号
(72)発明者 古川 顯治
神奈川県横須賀市久里浜1丁目16番7号
(74)代理人 弁理士 野中 克彦

(54)【発明の名称】 トリアジン誘導体、その製造法及びそれを用いた電界発光素子

(57)【要約】

【目的】 電界発光素子として有用な新規なトリアジン誘導体及びその製造法を開発すること、及びそれを用いた高効率の電界発光素子を得ること。

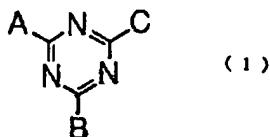
【構成】 シアヌル酸クロライドと特定のヘテロ環を有する化合物との反応により、電子輸送能、正孔阻止能に優れ、且つフルカラーの発光も可能な新規なトリアジン誘導体、その合成法、それを用いた高効率な電界発光素子より構成される。

1

【特許請求の範囲】

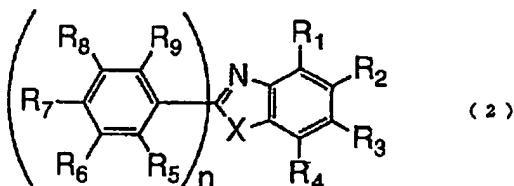
【請求項1】 一般式 (1)

【化1】



で表されるトリアジン誘導体。【式(1)に於いて、A、BおよびCは、それぞれ独立して、式(2)

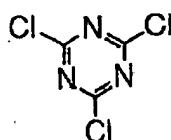
【化2】



で示される。ただし、式(2)に於いてR₁～R₄はそれぞれ独立に水素、フッ素、塩素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アルカノイルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリール基、シアノ基、アルカノイル基またはトリフルオロメチル基を示し、あるいは、R₁～R₄が隣接した位置の場合には芳香環が縮合していくても良く、R₅～R₉はそれらのうち1つは結合基を示し、他はそれぞれ独立に水素、フッ素、塩素、アルキル基またはトリフルオロメチル基を示し、あるいは、R₅～R₉が隣接した位置の場合には芳香環が縮合していくても良く、XはO、SまたはNR₁₀（R₁₀は、水素、アルキル基またはアリール基を示す）を示し、nは0、1または2を示す]。

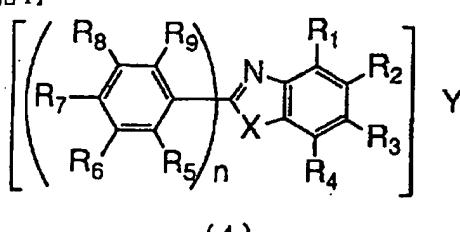
【請求項2】 一般式 (3)

【化3】



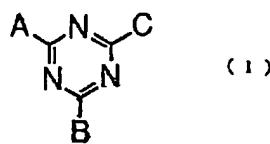
で示される化合物及び一般式 (4)

【化4】



で示される化合物を反応させることを特徴とする式(1)

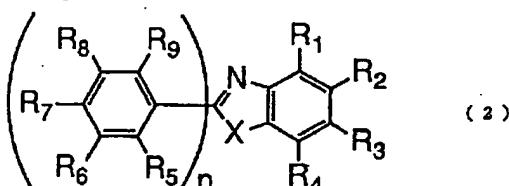
【化5】



で示される化合物の製造法。【ただし、一般式(1)に於いて、A、BおよびCは、それぞれ独立して、式

(2)

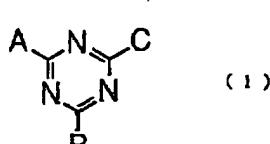
【化6】



で示される。ただし、式(2)乃至(4)に於いてR₁～R₄はそれぞれ独立に水素、フッ素、塩素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アルカノイルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリール基、シアノ基、アルカノイル基またはトリフルオロメチル基を示し、あるいは、R₁～R₄が隣接した位置の場合には芳香環が縮合していくても良く、R₅～R₉はそれらのうち1つは結合基を示し、他はそれぞれ独立に水素、フッ素、塩素、アルキル基またはトリフルオロメチル基を示し、あるいは、R₅～R₉が隣接した位置の場合には芳香環が縮合していくても良く、XはO、SまたはNR₁₀（R₁₀は、水素、アルキル基またはアリール基を示す）を示し、nは0、1または2を示し、YはLi、Na、K、MgL若しくはZnLを示す。ただしLはC₁、BrまたはIを表す]。

【請求項3】 一般式 (1)

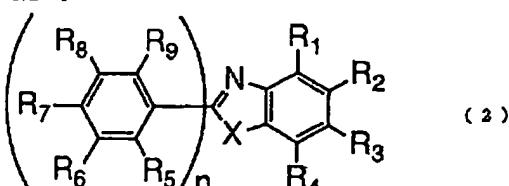
【化7】



で示されるトリアジン誘導体を用いた電界発光素子。

40 【式(1)に於いて、A、BおよびCは、それぞれ独立して、式(2)

【化8】

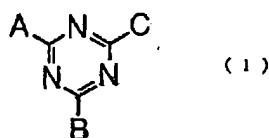


で示される。ただし、式(2)に於いてR₁～R₄はそれぞれ独立に水素、フッ素、塩素、アルキル基、アルコキ

シ基、ジアルキルアミノ基、アルカノイルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリール基、シアノ基、アルカノイル基またはトリフルオロメチル基を示し、あるいは、R₁～R₄が隣接した位置の場合には芳香環が縮合していても良く、R₅～R₉はそれらのうち1つは結合基を示し、他はそれぞれ独立に水素、フッ素、塩素、アルキル基またはトリフルオロメチル基を示し、あるいは、R₅～R₉が隣接した位置の場合には芳香環が縮合していても良く、XはO、SまたはNR₁₀（R₁₀は、水素、アルキル基またはアリール基を示す）を示し、nは0、1または2を示す】。

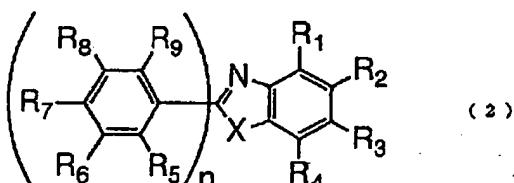
【請求項4】少なくとも陽極／発光層／陰極より構成され、必要により正孔輸送層、正孔阻止層、電子輸送層、電子阻止層のうちの1層以上を含む各層より構成される電界発光素子において、一般式(1)

【化9】



で表されるトリアジン誘導体が発光材料、正孔阻止材料若しくは電子輸送材料のうちの1種以上の材料として用いられることを特徴とする請求項3に記載の電界発光素子。【式(1)に於いて、A、BおよびCは、それぞれ独立して、式(2)

【化10】



で示される。ただし、式(2)に於いてR₁～R₄はそれぞれ独立に水素、フッ素、塩素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アルカノイルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリール基、シアノ基、アルカノイル基またはトリフルオロメチル基を示し、あるいは、R₁～R₄が隣接した位置の場合には芳香環が縮合していても良く、R₅～R₉はそれらのうち1つは結合基を示し、他はそれぞれ独立に水素、フッ素、塩素、アルキル基またはトリフルオロメチル基を示し、あるいは、R₅～R₉が隣接した位置の場合には芳香環が縮合していても良く、XはO、SまたはNR₁₀（R₁₀は、水素、アルキル基またはアリール基を示す）を示し、nは0、1または2を示す】。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なトリアジン誘導体、その製造法及びそれを用いた電界発光素子（以下E

し素子と略称する）に関する。

【0002】

【従来の技術とその問題点】近年、有機化合物を用いたEL素子の開発が盛んに行われている。例えば、タンとパンスライク（C. W. Tang, S. A. Vanslyke）は、オキシン錯体を用いて緑色の発光を得ている（アプライド フィジックス レター、51巻、21ページ、1987年Appl. Phys. Lett., 51(12), 21(1987)）。また、安達らは多様な積層構造を有するEL素子について報告している（テレビジョン学会誌、44巻、578ページ、1990年）。これらの報告において共通している点は、電子および正孔の注入がEL素子に必要不可欠な事である。電子を陰極から引き抜き発光層まで輸送する材料（電子輸送材料）として、前者はオキシン錯体を、後者はオキサジアゾール誘導体を用いている。ただし、前者においては、オキシン錯体が発光層を兼任している。しかしいずれも実用化するために充分な条件を備えていない。例えば、前者ではオキシン錯体より波長の短い発光を得ることが難しく、さらに耐久性にも乏しい、後者ではオキサジアゾール誘導体の耐久性が低い、などの問題点があった。これらの課題を克服するために、特開平4-363894、特開平4-363891には複数のオキサジアゾール環を有する誘導体を用いた電界発光素子の例が示されている。耐久性の点でかなり改善はされているが、実用化のためにはまだ不十分である上に、駆動電圧が高く発光効率が低かった。

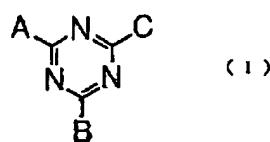
【0003】そこで、これらの問題を解決し、高発光効率で耐久性の高い有機EL素子を見いだすべく鋭意検討した結果、トリアジン誘導体を用いた素子が高効率で耐久性のある事を見いだし本発明を完成した。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記(1)ないし(4)の各構成を有する。

(1) 一般式(1)

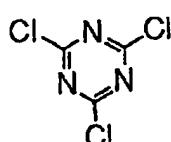
【化1-1】



で表されるトリアジン誘導体。

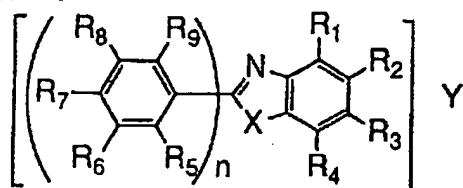
(2) 一般式(3)

【化1-2】



で示される化合物及び一般式(4)

【化13】



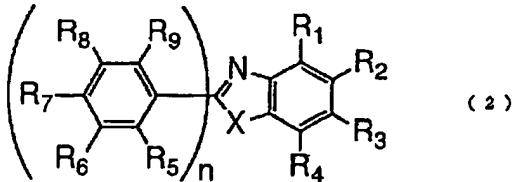
(4)

で示される化合物を反応させることを特徴とする式(1)で示される化合物の製造法。

(3) 一般式(1)で表されるトリアジン誘導体を用いた電界発光素子。

(4) 少なくとも陽極/発光層/陰極より構成され、必要により正孔輸送層、正孔阻止層、電子輸送層、電子阻止層のうちの1層以上をも含む各層より構成される電界発光素子において、一般式(1)で表されるトリアジン誘導体が発光材料、正孔阻止材料若しくは電子輸送材料のうちの1種以上の材料として用いられることを特徴とする前項3に記載の電界発光素子。【ただし、一般式(1)に於いて、A、BおよびCは、それぞれ独立して、式(2)

【化14】



(2)

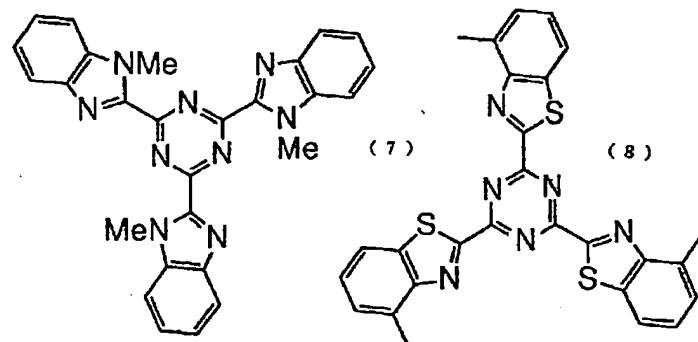
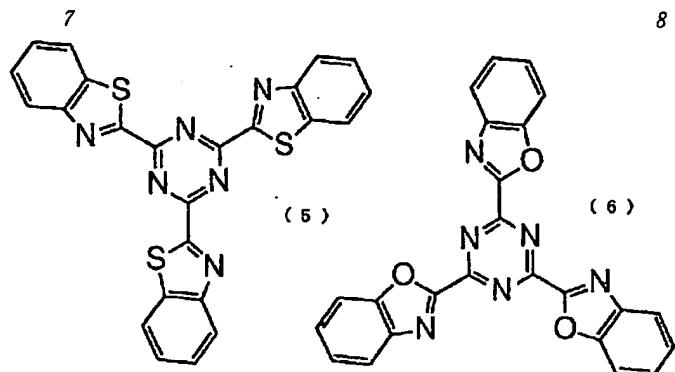
で示される。ただし、式(2)乃至(4)に於いてR₁～R₄はそれぞれ独立に水素、フッ素、塩素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アルカノイルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリール基、シアノ基、アルカノイル基またはトリフルオロメチル基を示し、あるいは、R₁～R₄が隣接した位置の場合には芳香環が縮合していても良く、R₅～R₉はそれらのうち1つは結合基を示し、他はそれぞれ独立に水素、フッ素、塩素、アルキル基またはトリフルオロメチル基を示し、あるいは、R₅～R₉が隣接した位置の場合には芳香環が縮合していても良く、XはO、SまたはNR₁₀（R₁₀は、水素、アルキル基またはアリール基を示す）を示し、nは0、1または2を示し、YはLi、Na、K、MgLi若しくはZnLを示す。【ただしLはC1、BrまたはIを表す】。

【0005】本発明の構成と効果につき以下に詳述する。本発明の一般式(1)で表されるトリアジン誘導体のうち、好ましい化合物の具体例としては、式(5)乃至(58)

20 【化15】

(5)

特開平7-157473

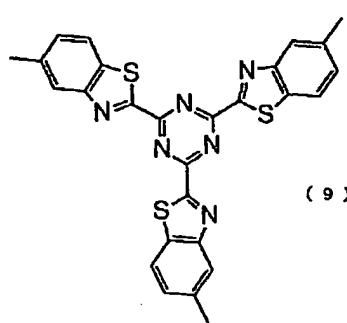


【化16】

(6)

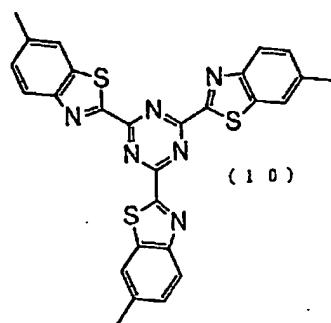
特開平7-157473

9

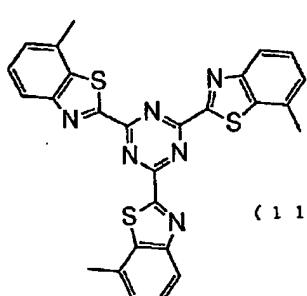


(9)

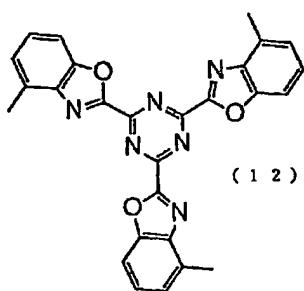
10



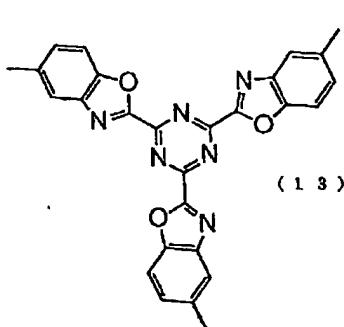
(10)



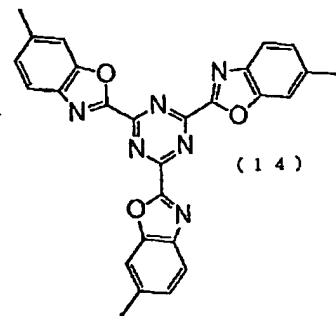
(11)



(12)



(13)

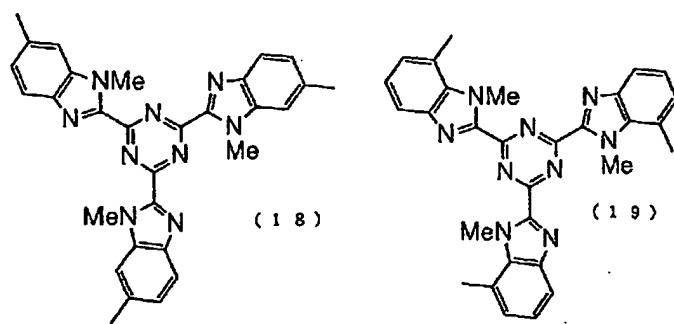
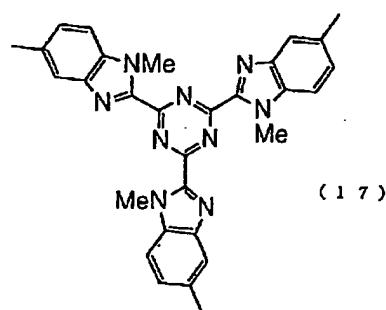
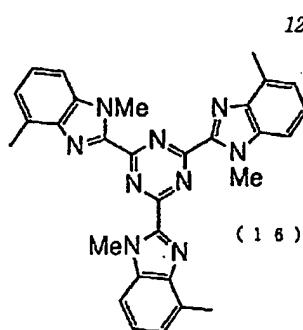
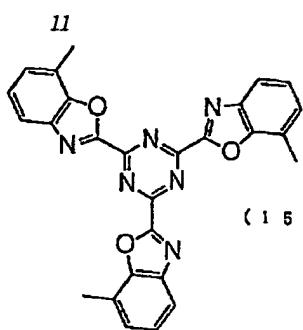


(14)

【化17】

(7)

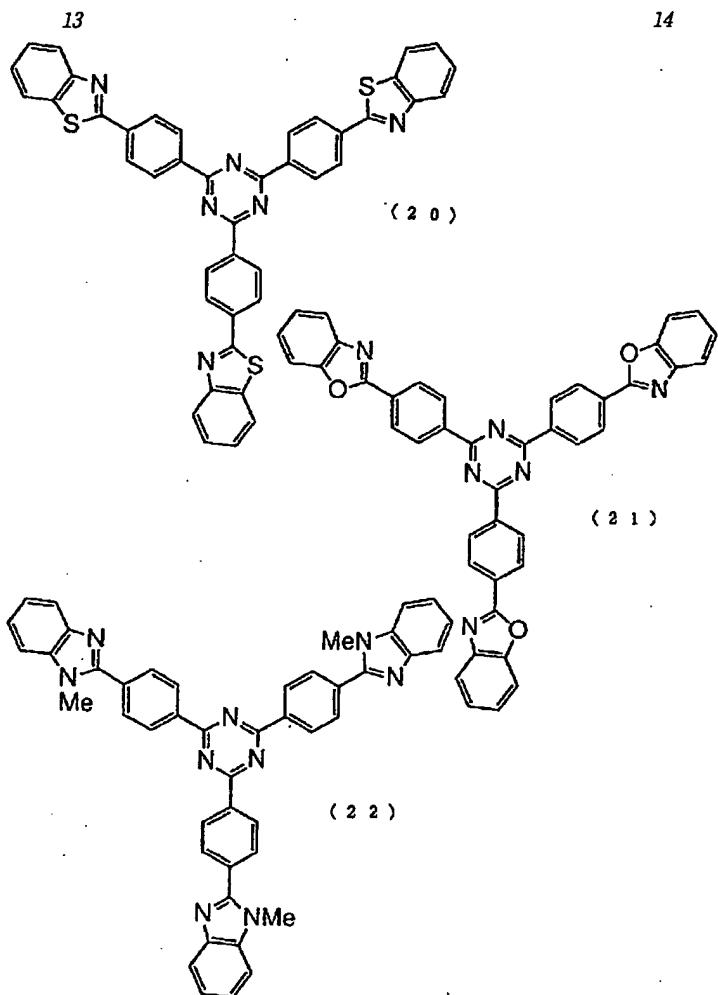
特開平7-157473



【化18】

(8)

特開平7-157473

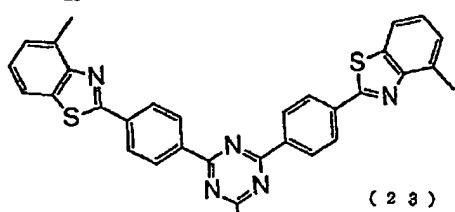


【化19】

(9)

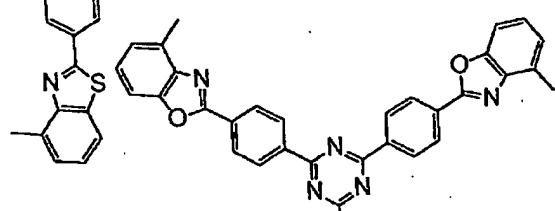
特開平7-157473

15

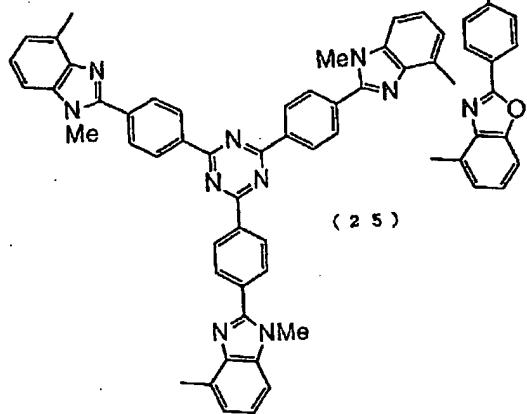


(23)

16



(24)



(25)

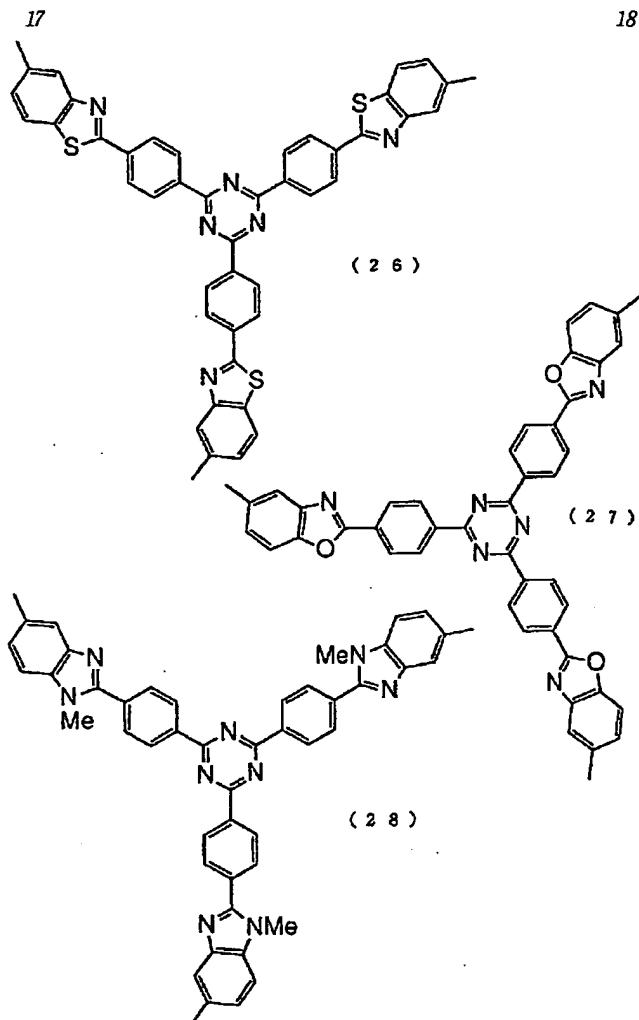
【化20】

(10)

特開平7-157473

17

18



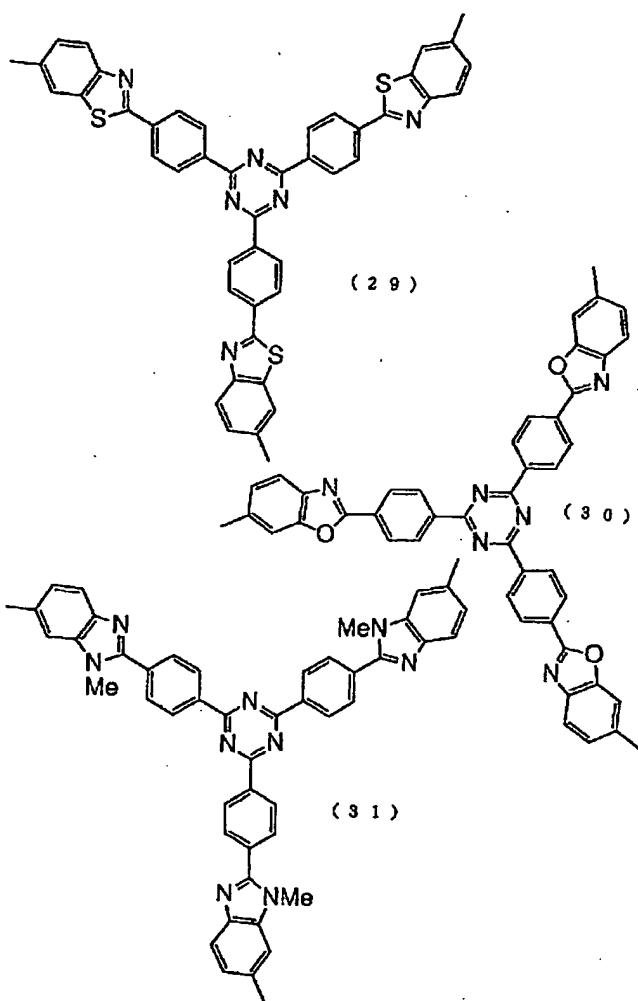
【化21】

(11)

19

特開平7-157473

20



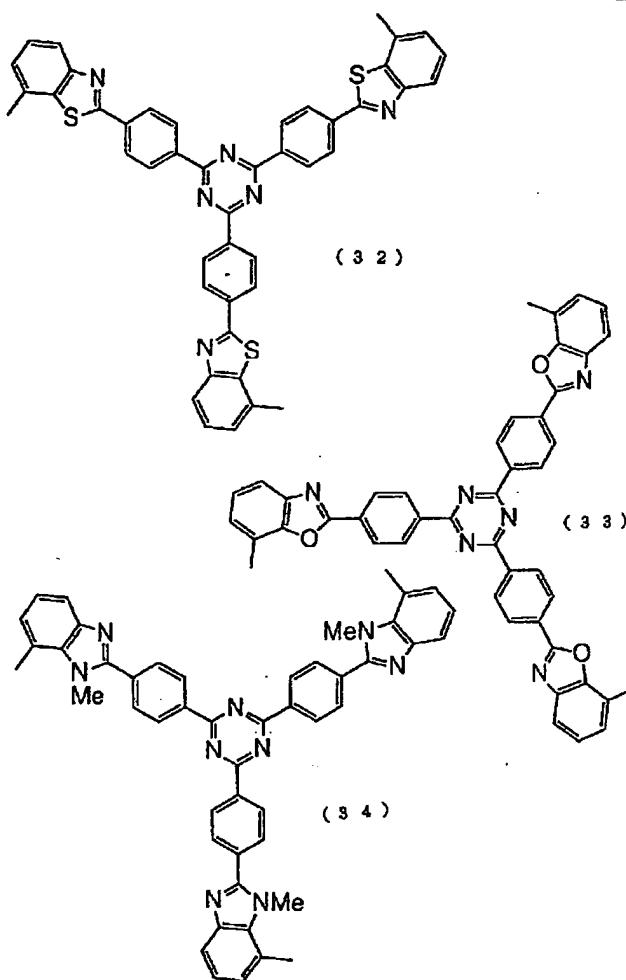
【化22】

(12)

21

特開平7-157473

22



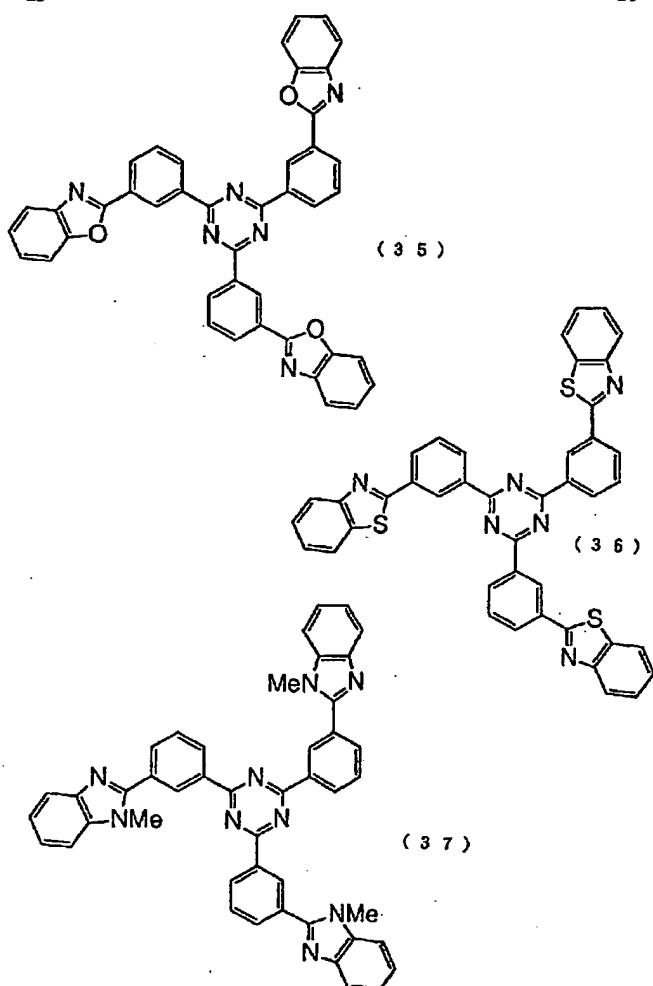
【化23】

23

(13)

特開平7-157473

24



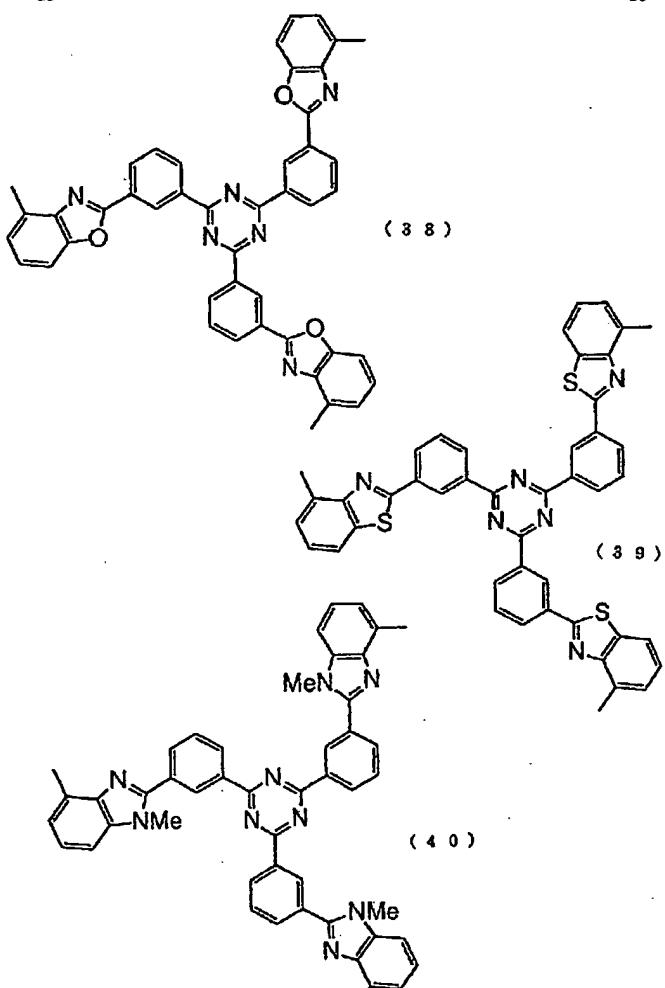
【化24】

(14)

25

特開平7-157473

26



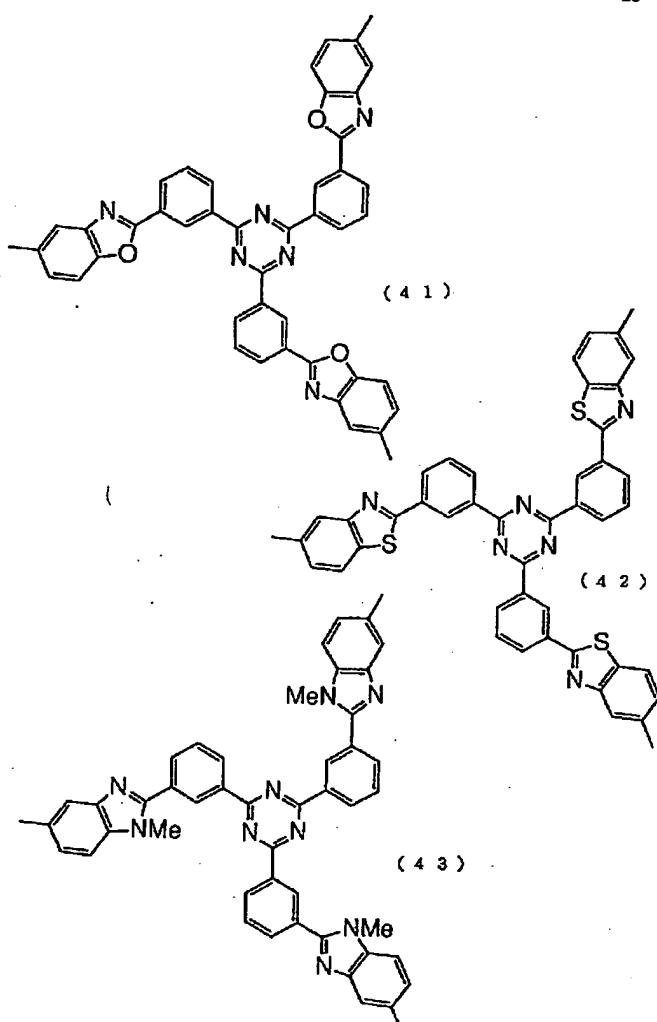
【化25】

(15)

27

特開平7-157473

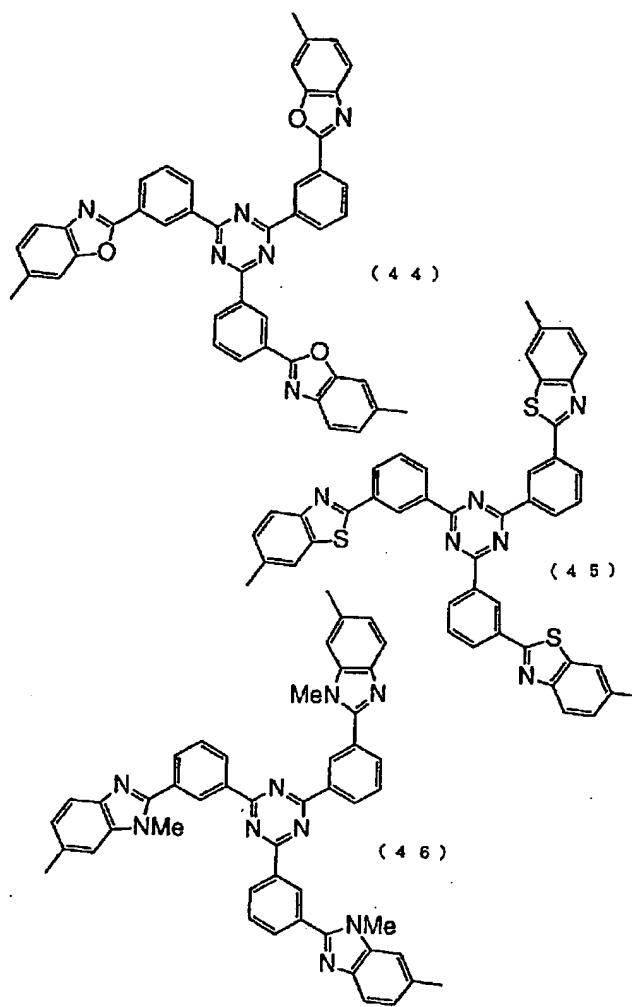
28



【化26】

(16)

29



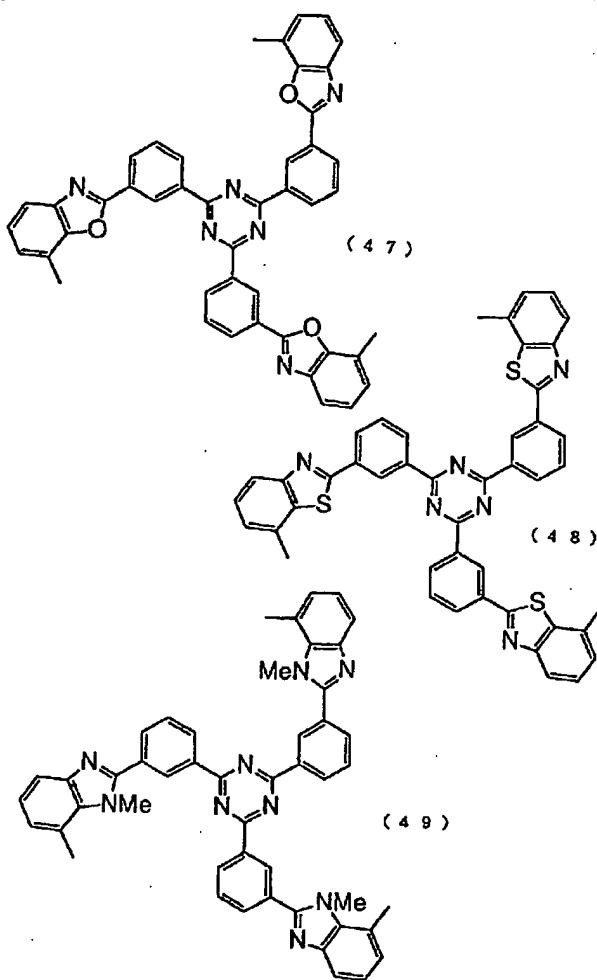
特開平7-157473

30

【化27】

(17)

31



特開平7-157473

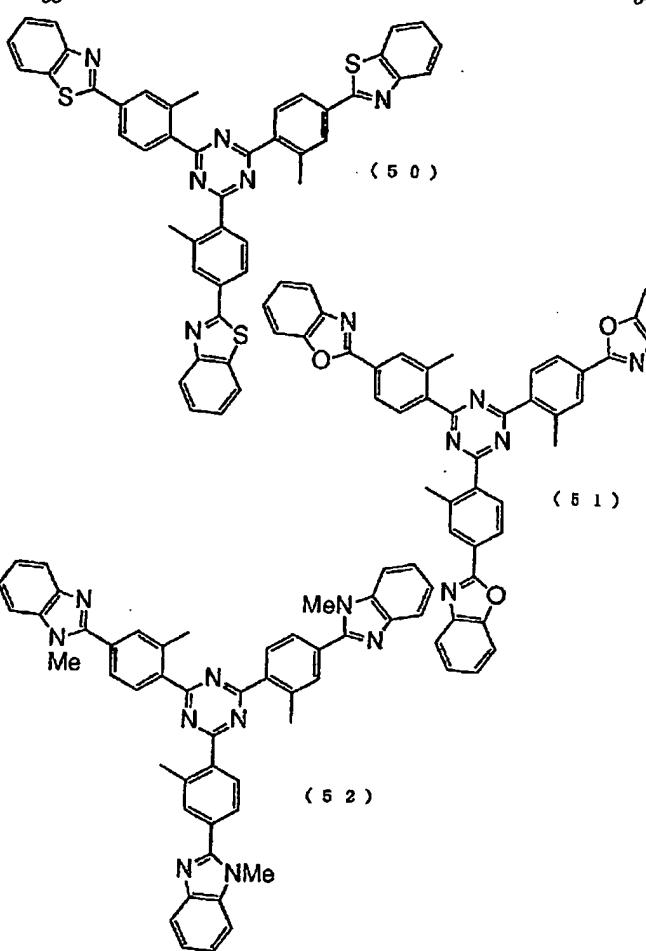
32

(18)

特開平7-157473

34

33

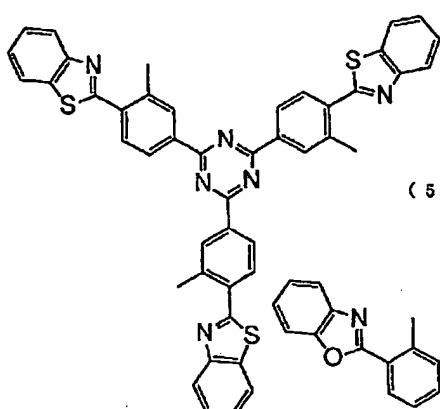


【化29】

30

(19)

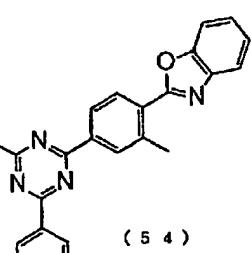
35



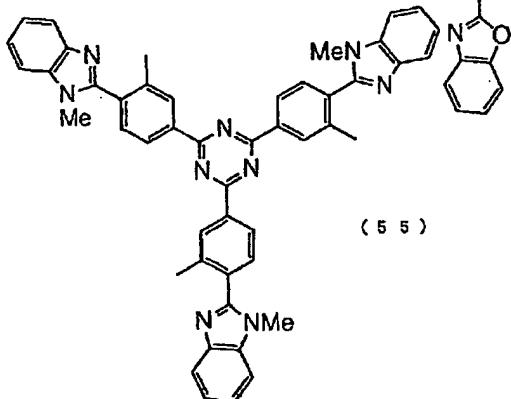
(53)

特開平7-157473

36



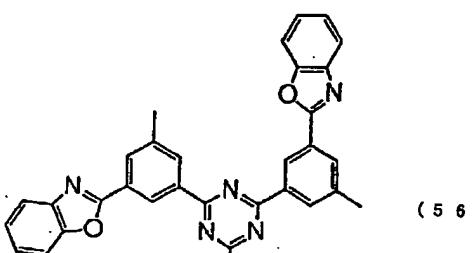
(54)



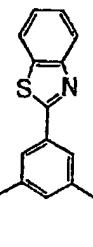
(55)

【化30】

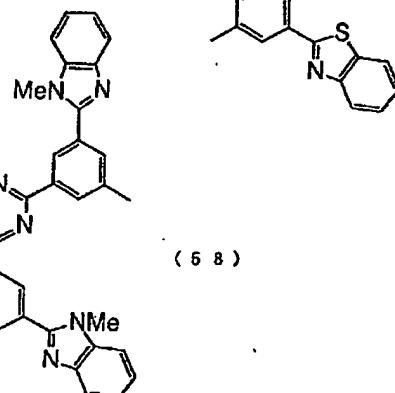
30



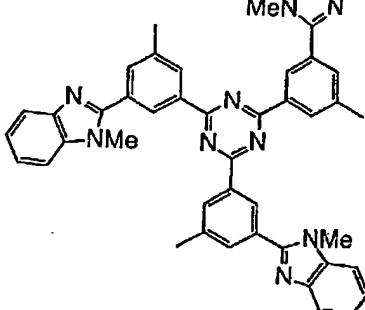
(56)



(56)



(57)



(58)

で示される化合物を挙げる事ができる。

【0006】本発明の化合物は、以下のようにして合成できる。すなわち、式(3)で表されるシアヌル酸クロライド1モルに対して約3モルの式(4)で表される化合物をジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチエーテル等のエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒あるいはピリジン等の溶媒中で、必要によりCuI、CuOなどのCu系、Ni(acac)₂、Pd(PPh₃)₄等を触媒として、反応温度-100～250℃、好ましくは-10～200℃で、1～170時間反応させることによって目的の化合物を得ることができる。

【0007】本発明の化合物を用いたEL素子の構成は、各種の態様があるが、基本的には一对の電極(陽極と陰極)間に、発光層を挟持した構成とし、これに必要に応じて、正孔輸送層、電子輸送層、正孔阻止層及び電子阻止層を介在させればよい。また、前記構成の素子においては、いずれも基板に支持されていることが好ましく、該基板に付いては特に制限はなく、従来EL素子に慣用されているもの、例えばガラス、透明プラスチッ

ク、石英などから成るものを用いることができる。

【0008】本発明のEL素子の構成は、本発明の化合物を電子輸送材料あるいは発光材料として使用する場合、必要ならば正孔輸送層を陽極と発光層あるいは電子輸送層の間に設けてもよいし、本発明の化合物に正孔輸送材料を混合させた薄膜として用いても良い。

【0009】本発明のEL素子の構成の具体例を列挙すると、(1)陽極/発光層/陰極、(2)陽極/正孔輸送層/発光層/陰極、(3)陽極/発光層/電子輸送層/陰極、(4)陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極、(5)陽極/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層/陰極、(6)陽極/正孔輸送層/電子阻止層/発光層/電子輸送層/陰極、(7)陽極/正孔輸送層/電子阻止層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層/陰極等がある。

【0010】本発明のトリアジン誘導体は、電子輸送能に優れている。これは、トリアジン骨格を有するためであるが、このことに加えてベンゼン環の縮合したヘテロ5員環の導入も電子輸送能を向上させている。そのため電子輸送材料としてだけでなく正孔阻止材料としても使

用することができる。

【0011】さらに本発明の化合物はそれ自身が発光性であるため、発光材料としても使用することができる。従って、本発明のトリアジン誘導体を発光材料として用いた本発明のEL素子は、他に特別に発光材料を添加しなくとも高効率な発光が望める。発光色は、波長の短い紫色から青色の範囲であるため、他の発光材料をドープする事によって原理的に全ての発光色が得られる利点を有する。

【0012】有機EL素子において高い発光効率を得るために、正孔および電子を電極から効率よく取り出し、効率よく発光中心まで輸送し、さらに効率よく発光中心に注入する必要がある。そのために、正孔を輸送し、発光中心に注入する材料（正孔輸送材料）と電子輸送材料を混合した有機薄膜から成る素子あるいは正孔輸送材料の薄膜と電子輸送材料の薄膜を積層した素子が一般的である。これらの素子において、用いられる正孔輸送材料および電子輸送材料の性能の向上は非常に重要な事である。正孔輸送材料については非常に多くの報告があるが、電子輸送材料については先に記したオキサジアゾール誘導体など、僅かに知られているに過ぎない。

【0013】有機EL素子において、材料の熱的安定性は重要である。材料の化学構造の変化だけではなく、薄膜として使用するため物理的な変化にも強くなければならぬ。そのために材料には高いT_gが要求される。本発明のトリアジン誘導体は、T_gが高く薄膜にしたとき良好な膜質を長期間に渡って維持できる。その結果、本発明の素子は非常に耐久性が高くなる。

【0014】各構成において、発光層に用いられる材料としては、本発明のトリアジン誘導体ばかりでなく、これまで知られている蛍光塗料、蛍光顔料、蛍光増白剤、レーザ色素、蛍光分析試薬等の発光材料が挙げらる。これに必要に応じて、前記正孔輸送材料あるいは／および発光材料を加えても良い。

【0015】本発明の化合物は、これらEL素子の電子輸送層として有用であるが、この電子輸送層は、例えば蒸着法、塗布法等の公知の方法によって、薄膜化する事により形成することができるが、特に分子堆積膜とすることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶液状態または液相状態から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは区別することができる。このようにして形成された各層の薄膜の厚みについては特に制限はなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、通常2nmないし5000nmの範囲で選定される。

【0016】このEL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては

Auなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの誘電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/mm以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nmないし1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

【0017】一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、リチウム/アルミニウム合金、マグネシウム/銀混合物、Al/Al₂O₃、インジウムなどが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/mm以下が好ましく、膜厚は通常10nmないし1μm、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。

【0018】用いられる正孔輸送材料としては、電界を与えられた2個の電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、該正孔を適切に発光層へ伝達しうる化合物であって、例えば、10⁴~10⁶V/cmの電界印加時に、少なくとも10⁻⁶cm²/V・秒以上の正孔移動度をもつものが好適である。このような正孔輸送材料については、前記の好ましい性質を有する物であれば特に制限はなく、従来、光導電材料において、正孔の電荷輸送材として慣用されているものやEL素子の正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0019】該正孔輸送材料としては、例えばトリアゾール誘導体（米国特許第3,112,197号明細書などに記載のもの）、オキサジアゾール誘導体（米国特許第3,189,447号明細書などに記載のもの）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報などに記載のもの）、ポリアリールアルカン誘導体（米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報などに記載のもの）、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同5

41

7-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報などに記載のもの)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報などに記載のもの)、アリールアミン誘導体(米国特許第3, 567, 450号明細書、同3, 180, 703号明細書、同3, 240, 597号明細書、同3, 658, 520号明細書、同4, 232, 103号明細書、同4, 175, 961号明細書、同4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書などに記載のもの)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3, 526, 501号明細書などに記載のもの)、オキサゾール誘導体(米国特許第③, 257, 203号明細書などに記載のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報などに記載のもの)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報などに記載のもの)、ヒドロゾン誘導体(米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報などに記載されているもの)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報に記載のもの)などを挙げができる。

【0020】これらの化合物を正孔輸送材料として使用することができるが、次に示すポリフィリン化合物(特開昭63-295695号公報などに記載のもの)および芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物(米国特許第4, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-29558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報などに記載のもの)、特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0021】該ポリフィリン化合物の代表例としては、ポリフィリン；5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポリフィリン(II)；5, 10, 50

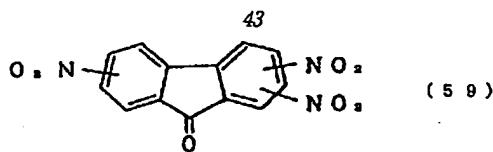
42

15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポリフィリン亞鉛(II)；5, 10, 15, 20-テトラキス(ベンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ポリフィリン；シリコンフタロシアニンオキシド；アルミニウムフタロシアニンクロリド；フタロシアニン(無金属)；ジリチウムフタロシアニン；銅テトラメチルフタロシアニン；銅フタロシアニン；クロムフタロシアニン；亞鉛フタロシアニン；鉛フタロシアニン；チタニウムフタロシアニンオキシド；マグネシウムフタロシアニン；銅オクタメチルフタロシアニン；などが挙げられる。

【0022】また該芳香族第三級化合物およびスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N', -テトラフェニル-4, 4'-ジアミノビフェニル；N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TPD)；2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)ブロバン；1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン；N, N, N', N', -テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル；1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン；ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン；N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル；N, N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノビフェニルエーテル；4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル；N, N, N-トリ(p-トリル)アミン；4-(ジ-p-トリルアミン)-4'-[4(ジ-p-トリルアミン)スチリル]スチルベン；4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン；3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベン；N-フェニルカルバゾールなどが挙げられる。

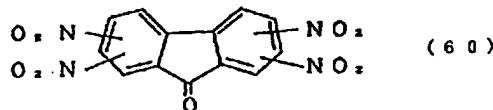
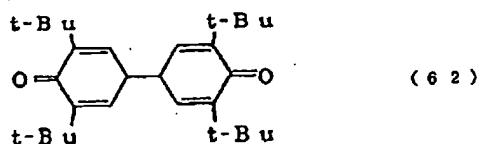
【0023】本発明のEL素子において、本発明の化合物と陰極、発光層あるいは正孔輸送層の間に、さらに電子輸送層を設ける必要がある場合は、本発明の化合物で構造の異なる電子輸送材料ばかりでなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いる事ができる。該電子輸送材料の好ましい例としては、先に記したオキシン錯体(アブライド フィジックス レター、51巻、21ページ、1987年 Appl.Phys.Lett., 51(12), 21(1987))あるいはその誘導体ばかりでなく、式(59)及び(60)

【化31】



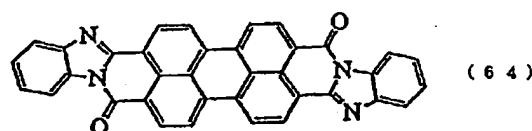
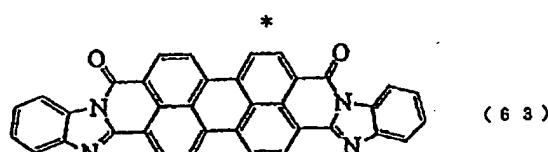
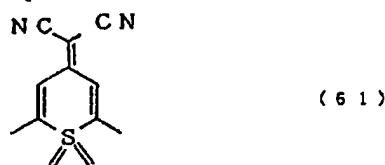
*で表されるチオピランオキシド誘導体、式(62)

【化33】

*で表されるジフェニルキノン誘導体などに記載のもの、あるいは式(63)及び(64)
10 【化34】

で表されるニトロ置換フルオレノン誘導体、式(61)

【化32】



で表される化合物、アントラキノジメタン誘導体(特開昭57-149259号公報、同58-55450号公報、同61-225151号公報、同61-233750号公報、同63-104061号公報などに記載のもの)、フルオレニリデンメタン誘導体(特開昭60-69657号公報、同61-143764号公報、同61-148159号公報などに記載のもの)、アントロン誘導体(特開昭61-225151号公報、同61-233750号公報などに記載のもの)、オキサジアゾール誘導体(日化誌、1991(11):1540、Jpn. J. Appl. Phys., 27, L713(1988)、Appl. Phys. Lett., 55, 1489(1989)などに記載のもの)、チオフェン誘導体(特開平4-212286号公報などに記載のもの)などを挙げることができる。

【0024】正孔阻止層あるいは電子阻止層は、発光層中に正孔あるいは電子を閉じこめることによって発光効

率を向上させるために導入する。この様な阻止層に用いられる材料としては、正孔または電子を発光層から受け取り難くまた対極側に輸送しにくい材料であれば何を用いても良い。正孔阻止層の例として、本発明のトリアジン誘導体が挙げられる。

【0025】次に、本発明のEL素子を作製する好適な方法の例を構成(4)の素子について説明する。まず、適当な基板上に所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは10~200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製したのち、この上に正孔輸送材料からなる薄膜を蒸着法あるいは塗布法等により形成し、正孔輸送層を設ける。

【0026】次に発光層を設けるに当たって、発光材料を単独で用いる場合には、塗布法あるいは蒸着法などによって作成する。発光材料にバインダー、正孔輸送材料

あるいは／および電子輸送材料を混合する場合には、これら混合する材料と発光材料を均一に混合した溶液から塗布法によって作成するか、混合する材料と発光材料を共蒸着することによって作成できる。電子輸送層も同様にして、電子輸送材料から、塗布法または蒸着法によって作成できる。

【0027】ついでこの上に、陰極物質からなる薄膜を1μm以下に、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製において、作製順序を逆にして、陰極、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、陽極の順に作製することも可能である。

【0028】このようにして得られたEL素子に、直流電圧を印加する場合には、電圧3～40V程度を印加すると、発光が透明または半透明の電極側より観測できる。さらに、交流電圧を印加することによっても発光する。なお印加する交流の波形は任意でよい。

【0029】次に、該EL素子の発光メカニズムについて、陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極の構成の場合を例に上げて説明する。電極間に電圧を印加すると、正孔は、陽極より正孔輸送層に電界により注入される。この注入された正孔は、発光層へ輸送される。一方、電子は、陰極から電子輸送層に電界により注入され、発光層で正孔と再結合する。この再結合が行われると、発光材料が励起され基底状態に戻るときに発光する。

【0030】

【実施例】次に本発明を実施例に基づいて更に詳しく説明する。

【0031】

【実施例1】2, 4, 6-トリス(2-ベンゾチアゾリル)-1, 3, 5-トリアジンの合成

ベンゾチアゾール1220mgをTHFに溶かし、1.6mol/lのn-ブチルリチウムのヘキサン溶液6mlを加え、-70℃で一時間攪拌した。この反応によりベンゾチアゾールのリチウム化物を得た。これに、シアヌル酸クロライド550mgのTHF溶液を加えた後、室温まで戻し一晩攪拌した。析出した固体をろ別し、純水で充分に洗浄し、さらにメタノールにて洗浄後乾燥した。昇華法にて精製し、目的の2, 4, 6-トリス(2-ベンゾチアゾール)-1, 3, 5-トリアジンを120mg得た。構造は¹Hおよび¹³C-NMRにて確認した。

¹H-NMR (CHCl₃)

δ=7.49(m, 3H), 7.57(m, 3H), 7.99(m, 3H), 8.17(m, 3H)

¹³C-NMR (CHCl₃)

δ=122.0, 124.1, 126.6, 126.9, 135.8, 153.6, 161.5, 209.1

【0032】

【実施例2】2, 4, 6-トリス(2-ベンゾオキサゾリル)-1, 3, 5-トリアジンの合成

実施例1で用いたベンゾチアゾールをベンゾオキサゾールに代えて合成する。

【0033】

【実施例3】2, 4, 6-トリス[2-(N-メチル)ベンゾイミダゾリル]-1, 3, 5-トリアジンの合成

実施例1で用いたベンゾチアゾールをN-メチルベンゾイミダゾールに代えて合成する。

【0034】

【実施例4】2, 4, 6-トリス[2-(5-メチル)ベンゾオキサゾリル]-1, 3, 5-トリアジンの合成

実施例1で用いたベンゾチアゾールを5-メチルベンゾオキサゾールに代えて合成する。

【0035】

【実施例5】2, 4, 6-トリス[4-(2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]-1, 3, 5-トリアジンの合成

実施例1で用いたベンゾチアゾールを2-(4-ヨードフェニル)ベンゾオキサゾールに代えて合成する。このものは固体で青紫色の蛍光を発した。

¹H-NMR (CHCl₃)

δ=7.42(m, 6H), 7.67(m, 3H), 7.86(m, 3H), 8.52(d, 6H),

8.99(d, 6H)

【0036】

【実施例6】2, 4, 6-トリス[3-(2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]-1, 3, 5-トリアジンの合成

実施例1で用いたベンゾチアゾールを2-(3-ヨードフェニル)ベンゾオキサゾールに代えて合成する。

【0037】

【実施例7】2, 4, 6-トリス[4-(2-(5-メチル)-ベンゾオキサゾリル)フェニル]-1, 3, 5-トリアジンの合成

実施例1で用いたベンゾチアゾールを2-(4-ヨード)フェニル-5-メチルベンゾオキサゾールに代えて合成する。

【0038】

【実施例8】2, 4, 6-トリス[3-(2-(5-メチル)-ベンゾオキサゾリル)フェニル]-1, 3, 5-トリアジンの合成

実施例1で用いたベンゾチアゾールを2-(3-ヨード)フェニル-5-メチルベンゾオキサゾールに代えて合成する。

【0039】

【実施例9】2, 4, 6-トリス[2-メチル-4-(2-ベンゾチアゾリル)フェニル]-1, 3, 5-トリアジンの合成

実施例1で用いたベンゾチアゾールを2-(4-(1-ヨード-2-メチル)フェニル)ベンゾチアゾールに代

えて合成する。

【0040】

【実施例10】 2, 4, 6-トリス[3-メチル-4-(2-ベンゾチアゾリル)フェニル]-1, 3, 5-トリアジンの合成

実施例1で用いたベンゾチアゾールを2-(4-(1-ヨード-3-メチル)フェニル)ベンゾチアゾールに代えて合成する。

【0041】

【実施例11】 2, 4, 6-トリス[5-メチル-3-(2-ベンゾチアゾリル)フェニル]-1, 3, 5-トリアジンの合成

実施例1で用いたベンゾチアゾールを2-(3-(1-ヨード-5-メチル)フェニル)ベンゾチアゾールに代えて合成する。

【0042】

【実施例12】 25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて50nmの厚さで製膜したもの(東京三容真空(株)製)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販のスピナ(協栄セミコンダクター(株)製)に固定し、ポリビニルカルバゾール50重量部と実施例1で得られた化合物50重量部をトルエンに0.3重量部溶解したものを60000rpmで塗布した。その後、この基板を10⁻¹Paの減圧下50℃にて乾燥後、市販の蒸着装置(真空機工(株)製)の基板ホルダーに固定した。その後真空槽を2×10⁻⁴Paまで減圧してから、グラファイト性のるつぼから、マグネシウムを1.2~2.4nm/sの蒸着速度で、同時にもう一方のるつぼから銀を0.1~0.2nm/sの蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に200nm積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧を印加すると電流が流れ、青色の発光を得た。

【0043】

【実施例13】 実施例12で得た透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定し、真空槽を2×10⁻⁴Paまで減圧してから、石英製のるつぼよりN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(以下TPDと略称する)を正孔輸送層として50nm蒸着した。蒸着速度は0.1~0.2nm/sであった。その後、同条件にて3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチラミノクマリン(クマリン6)と実施例1で得られた化合物を共蒸着して発光層を作成した。この際クマリン6の含有率が1%となるようにした。その後、実施例12と同様にして対向電極を蒸着し素子を形成した。ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧を印加すると電流が流れ、緑色の発光を得た。

光を得た。

【0044】

【実施例14】 実施例12で得た透明支持基板をスピナに固定し、ポリビニルカルバゾールを100重量部と4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-[2-(9-ジユロリジル)エテニル]-4H-ビランを2重量部をトルエンに0.3重量部溶解したものを60000rpmで塗布した。その後、この基板を10⁻¹Paの減圧下50℃にて乾燥後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した。その後、実施例13と同条件にて実施例1で得られた化合物を蒸着して電子輸送層を作成した。その後、実施例12と同様にして対向電極を蒸着し素子を形成した。ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧を印加すると電流が流れ、赤色の発光を得た。

【0045】

【実施例15】 実施例12で得た透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定し、真空槽を2×10⁻⁴Paまで減圧してから、石英製のるつぼよりTPDを正孔輸送層として50nm蒸着した。蒸着速度は0.1~0.2nm/sであった。その後、実施例13と同条件にてクマリン6と実施例1で得られた化合物を順に蒸着して発光層と電子輸送層を作成した。その後、実施例12と同様にして対向電極を蒸着し素子を形成した。ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧を印加すると電流が流れ、黄色の発光を得た。

【0046】

【実施例16】 実施例12で得た透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定し、真空槽を2×10⁻⁴Paまで減圧してから、石英製のるつぼよりTPDを正孔輸送層として50nm蒸着した。蒸着速度は0.1~0.2nm/sであった。その後、実施例13と同条件にてクマリン6、実施例1で得られた化合物とトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)(A1q)を順に蒸着して発光層、正孔阻止層と電子輸送層を作成した。その後、実施例12と同様にして対向電極を蒸着し素子を形成した。ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧を印加すると電流が流れ、黄色の発光を得た。

【0047】

【実施例17】 実施例12で得た透明支持基板をスピナに固定し、ポリビニルカルバゾールをトルエンに0.3重量部溶解したものを60000rpmで塗布した。その後、この基板を10⁻¹Paの減圧下50℃にて乾燥後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した。真空槽を2×10⁻⁴Paまで減圧してから、石英製のるつぼよりTPDを電子阻止層として10nm蒸着した。蒸着速度は0.1~0.2nm/sであった。その後、実施例13と同条件にてクマリン6と実施例1で得られた化合物

を順に蒸着して、発光層と電子輸送層を作成した。その後、実施例12と同様にして対向電極を蒸着し素子を形成した。ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧を印加する電流が流れ、黄色の発光を得た。

【0048】

【実施例18】実施例12で得た透明支持基板をスピナーに固定し、ポリビニルカルバゾールをトルエンに0.3重量部溶解したものを6000 rpmで塗布した。その後、この基板を 10^{-1} Paの減圧下50℃にて乾燥後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した。真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、石英製のるつぼよりTPDを電子阻止層として10nm蒸着した。蒸着速度は0.1~0.2nm/sであった。その後、実施例13と同条件にてクマリン6、実施例1で得られた化合物とAlq₃を順に蒸着して、発光層、正孔阻止層と電子輸送層を作成した。その後、実施例12と同様にして対向電極を蒸着し素子を形成した。ITO電極を陽極、マグ

ネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧を印加すると電流が流れ、黄色の発光を得た。

【0049】

【発明の効果】本発明の化合物は、電子輸送性に優れているのでEL素子あるいは電子写真の電子輸送材料として適している。また、正孔を極端に受け取りにくいのでEL素子の正孔阻止材料として有用である。さらに、それ自身発光性が強いため、蛍光塗料、蛍光増白剤、EL素子あるいはレーザ等の発光材料として使用できる。高い融点とT_gを有しているので、熱的にも安定で、これを用いた本発明の有機EL素子は耐久性に優れている。また、電子輸送能が高いので、高効率な発光素子である。ディスプレーにした場合、本発明の化合物の発光波長が短いことより種々の蛍光材料をドープすればフルカラー化された発光素子が作成できる。この様に実用上有用な本発明の化合物は本発明の方法により効率的に合成することができる。